

전처리 조건에 따른 탄소나노튜브의 성장 특성

정경호*, 홍병유**

성균관대학교 정보통신 공학부*, 성균관대학교 CAPST**

The growing characteristic carbon nanotubes depending on their pretreatment condition

Kyung-Ho Jung* and Byungyou Hong**

School of information and communication Engineering, Sungkyunkwan Univ.*

Center for Advanced plasma Surface Technology, Sungkyunkwan Univ.**

Abstract

Hot filament 플라즈마 화학기상 증착법 (HFPECVD)를 사용하여 전처리 조건에 따른 탄소나노튜브의 성장 특성을 관찰하였다. 암모니아 (NH_3)를 희석가스로 사용하였고, 아세틸렌 (C_2H_2)를 탄소 원료가스로 각각 사용하였다. 암모니아 가스 플라즈마를 사용하여 전처리 된 니켈 촉매 층의 SEM (Scanning Electron Microscopy) 이미지를 관찰하여 본 결과, 나노 사이즈의 촉매 그레인(grain)을 발견할 수 있었다. 그리고 탄소 나노튜브의 직경과 성장 밀도 또한 전처리 된 촉매 층에 따라 다른 양상을 보였다. TEM (Transmission Electron Microscopy)를 사용하여 탄소나노튜브를 관찰한 결과 공동구조(hollow)를 한 다층벽 탄소 나노튜브(MWCNT)를 관찰할 수 있었다. 성장된 나노튜브는 끝에 금속팁을 가지고 있으며, 나노튜브의 팁은 촉매로 사용한 것과 같은 물질로 구성되어 있었다.

Raman spectroscopy를 사용하여 측정된 D-밴드와 G-밴드의 피크들은 각각 1360 cm^{-1} 와 1598 cm^{-1} 부근에서 나타났으며, 전처리 조건을 달리하여 성장시킨 탄소나노튜브 필름에서 이들 두 피크의 위치는 이동하지 않았고, 두 피크의 강도 비율 (I_G / I_D)은 전처리 조건에 따라 변화였다.

Key words : Carbon nanotubes, Hot-filament PECVD

1. 서론

S. Iijima 박사가 탄소나노튜브를 발견한 이래 [1], 탄소나노튜브의 연구분야는 다량 합성 [2], 고순도 합성 [3], 정제 [4], 그리고 크기와 성장 밀도 제어 [5] 등의 성장 분야와 고효율 전자 에미터 [6], 고용량 축전지를 위한 수소 저장매체 [7], 그리고 나노 전자소자 등의 응용 분야에 활발한 연구가 진행되고 있다. 또한, 기존에 주로 사용되던 열화학기상 증착법 (thermal-CVD) 외에 다양한 방식의 탄소나노튜브 합성이 진행되었지만, 아직까지 괄목할만한 결과를 얻지는 못하였다. 단층벽 나노튜브(SWNT)의 경우 다층벽 나노튜브(MWNT)와 비교하여 간단한 구조와 좋은 특성을 나타내지만, 단층벽 나노튜브는 높은 온도 ($900\text{ }^\circ\text{C}$ 이상)에

서 합성이 대부분 이루어지고, 배열 또한 플라즈마 화학기상 증착법 (PECVD)에 의해 합성된 탄소나노튜브에 비하여 좋지 못하다는 단점이 있다. 최근, 플라즈마 화학기상 증착법을 이용한 탄소나노튜브의 연구가 활발히 진행되고 있는데 이 방식의 장점으로서는 대량생산, 높은 균일도, 그리고 탄소나노튜브의 배열이 아주 우수하다는 점이 있다. 또한 비교적 낮은 온도($650\text{ }^\circ\text{C}$ 이하)에서 합성이 가능하기 때문에 디스플레이 소자의 기판으로 사용되는 코닝 글래스 등에도 탄소나노튜브의 합성이 가능하다는 장점이 있다 [8].

본 연구에서는 전처리 조건을 달리하여 동일한 조건에서 성장된 탄소나노튜브의 성장 특성을 관찰하였다.

2. 실험

n형 실리콘 기판에 니켈 (Ni)를 촉매 층으로 사용하여 탄소나노튜브를 합성하였다. Ni 증착에 앞서 실리콘 기판을 TCE, 아세톤, 메탄올, 그리고 deionized water를 사용하여 각 용액에서 5분씩 초음파 세척하였다. 그 후, 기판을 rf-마그네트론 스퍼터를 사용하여 니켈 촉매층을 증착하였으며, 니켈 층과 실리콘 기판의 접착력을 높이기 위해 130 nm의 크롬(Cr)막을 증착한 후, 30 nm의 니켈 촉매층을 증착하였다.

촉매 층 증착이 끝난 기판은 앞에서 촉매 증착에 앞서 사용하였던 세척과정을 다시 한번 거친 후, Hot filament 플라즈마 화학기상 증착법을 사용하여 탄소나노튜브를 합성하였다. 암모니아 (NH_3)를 희석가스로 사용하였고, 아세틸렌 (C_2H_2)를 탄소 원료가스로 각각 사용하였다. 로터리 펌프를 사용하여 20 mtorr까지 진공도를 유지한 후, 126 sccm의 암모니아를 사용하여 1 torr의 작업 진공도를 얻었다. 작업진공도가 안정화 된 후, 플라즈마 및 히팅을 위한 텅스텐 필라멘트의 DC 파워에 각각 전원을 인가하였다. 전처리 시 플라즈마 바이어스는 600 V에서 900 V까지 변화시켰고, 이때 샘플의 온도는 PID 제어를 사용하여 600 °C로 유지시켰다. 위의 조건들에서 5분간 전처리 후, 47 sccm의 아세틸렌을 주입하여 탄소나노튜브를 성장시켰다. 작업 진공도, 기판온도, 암모니아 유량은 전처리 시의 조건과 같았고, 모든 샘플에서 플라즈마 바이어스 700 V에서 20분간 나노튜브를 성장시켰다.

전처리 한 촉매 층과 탄소나노튜브를 SEM을 사용하여 관찰하였고, TEM을 사용하여 탄소나노튜브의 구조를 관찰하였다. EDS를 사용하여 탄소나노튜브의 팁이 촉매 층과 같은 물질로 구성되어 있음을 관찰하였다. 640 nm의 파장을 가지는 Ar 레이저를 사용한 Raman spectrometer (Jobin - Yvon T6400)을 이용하여 탄소나노튜브 필름의 화학적 조성을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

플라즈마 바이어스에 따른 니켈 촉매 층의 전처리 특성을 관찰하기 위하여 플라즈마 바이어스를 600 V에서 900 V까지 변화시키고, 이때 기판의 온도는 600 °C로 유지하였다. 그림 1은 플라즈마 바

이어스 600 V에서 900 V로 각각 5분간 전처리 된 니켈 촉매층의 SEM 이미지이다.

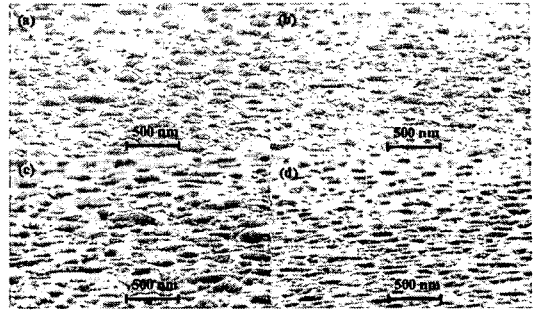


그림 1. 5분간 전처리 된 촉매 층의 SEM 이미지 (a) 플라즈마 바이어스 600V, (b) 플라즈마 바이어스 700 V, (c) 플라즈마 바이어스 800 V 그리고 (d) 플라즈마 바이어스 900 V.

전처리가 진행되는 동안 니켈 촉매 층은 작은 크기의 촉매 그레인(grain)으로 형성되었고, 위 그림에서 볼 수 있듯이 600 V에서 타원형태의 그레인이 균일하게 형성되며 700 V ~ 900 V에서는 그레인이 점차 불규칙적으로 변하여 사각형의 모양으로 변화됨을 알 수 있다.

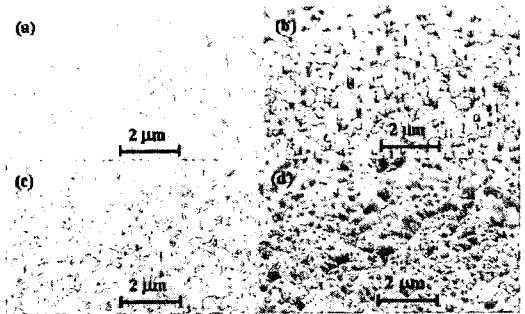


그림 2. (a) 플라즈마 바이어스 600 V, (b) 플라즈마 바이어스 700 V, (c) 플라즈마 바이어스 800 V 그리고 (d) 플라즈마 바이어스 900 V에서 전처리 된 후 플라즈마 바이어스 700 V, 기판온도 600°C에서 20분간 성장시킨 탄소나노튜브의 SEM 이미지.

그림 2는 그림 1에서 전처리한 기판을 플라즈마 바이어스 700 V, 기판온도 600 °C에서 20분간 성장시킨 탄소나노튜브의 SEM 이미지이다. 모든 샘플에서 탄소나노튜브는 기판에 수직 방향으로 성장하였고, 전처리 시 플라즈마 바이어스가 높은 경우 탄소 나노튜브의 직경이 점점 더 작아지는 반면 나노튜브가 전체 표면에 같은 특성을 가지며 성장되지는 않았다. 즉 높은 플라즈마 바이어스로 전처리되는 기판 위에 성장되는 나노튜브는 낮은 밀도와 많은 결함면을 갖는 것으로 판단된다. 이러한 결과는 바이어스 변화에 따른 전처리 시 나타나는 기판의 표면 특성과 깊은 관계를 갖는다.

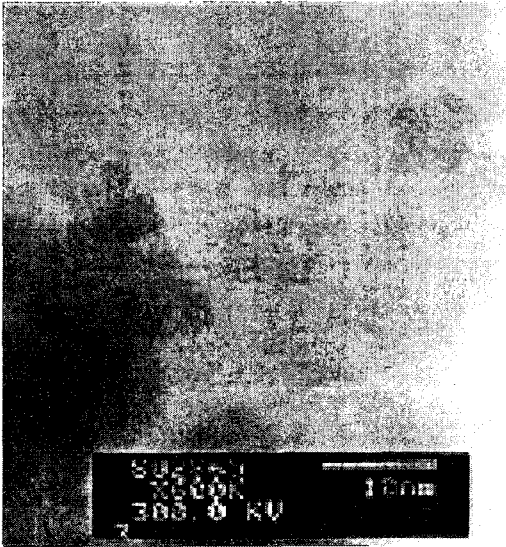


그림 3. 플라즈마 바이어스 700 V, 기판온도 600 °C에서 전처리 후, 플라즈마 바이어스 700 V, 기판온도 600 °C에서 성장시킨 탄소나노튜브의 TEM 이미지.

플라즈마 바이어스 700V, 기판온도 600 °C에서 5분간 전처리한 후, 플라즈마 바이어스 700 V, 기판온도 600 °C에서 20분간 성장시킨 탄소나노튜브의 TEM 이미지(그림 3)로부터 다중벽 탄소나노튜브의 구조를 가짐을 알 수 있었다.

그림 4는 플라즈마 바이어스 700 V, 기판온도 600 °C에서 전처리한 후 같은 조건에서 성장시킨 탄소나노튜브 팁에 EDS 분석을 한 결과를 보여준

다. 각각의 팁이 탄소나노튜브 성장을 위해 증착시킨 촉매종과 같은 니켈로 이루어져있음을 알 수 있다. 이는 본 실험에서 성장되는 탄소나노튜브가 tip-growth model [9]에 의해 성장됨을 알 수 있다.

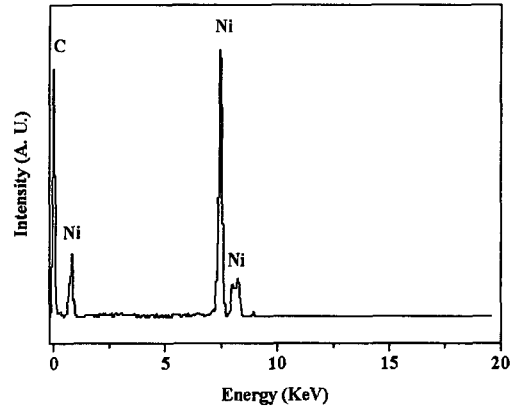


그림 4. 플라즈마 바이어스 700V, 기판온도 600 °C에서 전처리한 기판에서 성장시킨 탄소나노튜브 팁의 EDS 스펙트럼 분석.

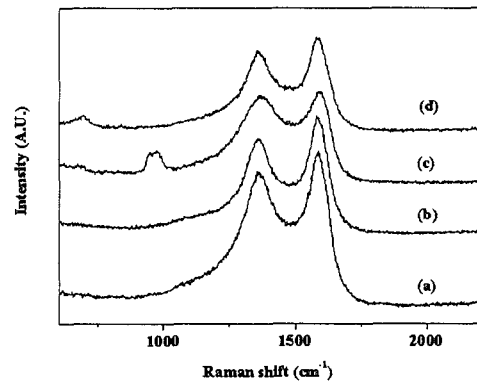


그림 5. (a) 플라즈마 바이어스 600 V에서 전처리한 기판, (b) 플라즈마 바이어스 700 V에서 전처리한 기판, (c) 플라즈마 바이어스 800 V에서 전처리한 기판 그리고 (d) 플라즈마 바이어스 900 V에서 전처리한 기판에서 각각 성장시킨 탄소나노튜브의 Raman 스펙트럼 분석.

그림 5는 각 기판에 대한 Raman 스펙트럼을 나타낸다. 피크의 폭에서 알 수 있듯이 600 V와 700 V에서 전처리 된 기판에서 자란 탄소나노튜브가 800 V와 900 V에서 자란 탄소나노튜브에 비해서 흑연화 정도가 높다 [10]. D-밴드와 G-밴드의 위치는 전처리 조건이 바뀌어도 변하지 않음을 알 수 있고, I_G / I_D 의 비율에서 800 V와 900 V에서 자란 탄소나노튜브가 다른 샘플과 비교하여 구조적 결함이나 탄소소립자 등을 많이 포함하고 있음을 알 수 있으며 [11], 이는 그림 2에서 보여주는 SEM 이미지의 결과와 일치함을 알 수 있다.

4. 결론

탄소나노튜브를 니켈 촉매 금속을 사용하여 Hot filament 플라즈마 화학기상 증착법으로 성장시켰다. 전처리 된 니켈 촉매 금속 층은 플라즈마바이어스가 높아질수록 타원의 모양에서 사각형의 모양으로 바뀌어짐을 관찰할 수 있었다. 각각의 기판에서 자란 탄소 나노튜브는 기판과 수직방향으로 성장하였고, 높은 플라즈마 바이어스로 전처리된 기판에서 성장시킨 탄소나노튜브는 낮은 플라즈마 바이어스로 전처리된 기판에서 성장시킨 탄소나노튜브와 비교하여 모든 면에 걸쳐 같은 특성을 가지며 성장하지는 않았다. 즉, 높은 플라즈마 바이어스로 전처리된 기판위에 성장되는 나노튜브는 낮은 밀도와 많은 결함면을 가지는 것으로 판단된다.

TEM 분석을 통해 성장시킨 탄소나노튜브는 튜브의 중앙에 공동(hollow)을 가진 다중벽 탄소나노튜브(MWNT)임을 알 수 있었다. 그리고 EDS 분석을 통하여 탄소나노튜브의 팁의 금속은 탄소나노튜브를 성장시키기 위해 사용한 촉매금속인 니켈로 구성되어있음을 알 수 있다.

Raman 스펙트럼을 분석하여 전처리 시 인가한 플라즈마 바이어스가 높은 경우 (800 V와 900 V), 낮은 경우 (600 V와 700 V)와 비교하여 상대적으로 구조적 결함이나 탄소소립자 등을 많이 포함하고 있음을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단에서 선정된 성균관대학교 CAPST의 지원에 의해 이루어졌습니다.

참고 문헌

- [1] S. Iijima, Nature, vol.354, p. 56, 1991
- [2] W. Z. Li, S. S. Xie, L. X. Qian, B. H. Chang, B. S. Zou, W. Y. Zhou, R. a. Zhao, and G. Wang, Science, Vol. 274 (1996) 1701 "Electrical ceramics", Proc. 2002 Summer Conf. KIEEME, p. 10, 2002.
- [3] K. Anazawa, K. Shimotani, C. Manabe, H. Watanabe, and M. Shimizu, Appl. Phys. Lett., vol. 81, no. 4, p. 739, 2002
- [4] F. Li, H.M. Cheng, Y.T. Xing, P.H. Tan, G. Su, Carbon, vol. 38, p. 2041, 2002
- [5] Y. Tu, Z.P. Huang, D.Z. Wang, J.G. Wen, and Z.F. Ren, Appl. Phys. Lett., vol 80, no. 21, p. 4018, 2002
- [6] C. Y. Zhi, X. D. Bai, and E. G. Wang, Appl. Phys. Lett., vol. 81, no. 9, p. 1690, 2002
- [7] Y.P. Wu, E. Rahm, and R. Holze, Journal of Power Sourecs, vol. 5067, p. 1, 2002
- [8] Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M. P. Bush, M. P. Siegal, and P. N. Provencio, Science, vol. 282, p. 1105, 1998
- [9] G.-S. Park, M.-Y. Kim, H.-S. Baik, and S.-A. Song, Journal of Applied Physics, vol. 92, 2002, pp. 7459-7461
- [10] J. Yu, Q. Zhang, J. Ahn, S.F. Yoon, Rusli, Y. J. Li, B. Gan, K. Chew, and K.H. Tan, Diamond and Related Materials, vol. 10, pp. 2157-2160, 2001
- [11] Ho Lee , Youn-Seon Kang, Paul S. Lee, Jai-Young Lee, Jour. Alloys & compounds, vol. 330 ~ 332, p. 569, 2002.